

Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры и физико-химических свойств допированных ниобатов висмута состава $\text{Bi}_{6,95}\text{Y}_{0,05}\text{Nb}_{2-y}\text{Me}_y\text{O}_{15,5}$ где $\text{Me}=\text{Fe}$ и Zr . Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии и с использованием метода синтеза через жидкие прекурсоры в интервале составов $0.1 \leq y \leq 1$ с шагом 0.1. Конечная температура синтеза составила 800°C для образцов, содержащих железо, и 840°C для образцов с цирконием.

Фазовый состав и кристаллическую структуру определяли рентгенографически. По результатам рентгенографического анализа было установлено, что синтезированные соединения обладают кубической структурой флюорита (Пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Обнаружено, что при увеличении концентрации допанта наблюдается появление второй кубической фазы с большим параметром кристаллической решётки. С использованием высокотемпературного рентгена выявлены области стабильности данной кубической фазы. Посчитаны параметры элементарной ячейки.

Методом лазерной дифракции определён средний размер частиц. Исследована объёмная, рентгенографическая плотность образцов.

Электропроводность твердых растворов исследована методом импедансной спектроскопии, используя платиновые электроды и электроды состава $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3 + \text{Bi}_{6,95}\text{Y}_{0,05}\text{Nb}_{1,8}\text{Me}_{0,2}\text{O}_{15,5}$ в интервале $800\text{--}300^\circ$. Построены типичные годографы, подобраны эквивалентные схемы ячеек. Выявлено, что наибольшим значением проводимости обладает серия твердых растворов, в которой допантом является железо.

СЛОИСТЫЕ КОБАЛЬТИТЫ $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ni}, \text{Cu}$): КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Бикишова К.Е., Аксенова Т.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры и физико-химических свойств слоистых перовскитоподобных фаз $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ni}, \text{Cu}$).

Образцы для исследования были получены по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при $1273\text{--}1373\text{ K}$ на воздухе. Аттестацию полученных оксидов осуществляли методом рентгеновской порошковой дифракции. Параметры элементарных ячеек были рассчитаны в программе “Celref 3” и уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда.

По данным РФА установлено, что однофазные кобальтиты $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ образуются в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.5$. На дифрактограммах образцов с $x=0.6$ и 0.7 зафиксированы рефлексы, относящиеся к примесным фазам.

Отжиг образцов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 2.0$) показал, что при замещении кобальта на медь образуются две области ограниченной растворимости. Твердые растворы $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ в интервале составов $0.0 \leq x \leq 1.1$ были однофазны и изоструктурны кобальтиту неодима-бария $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, а образцы с $1.9 \leq x \leq 2.0$ были подобны незамещенному куприту неодима-бария состава $\text{Nd}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14-\delta}$. Оксиды с $1.2 \leq x \leq 1.8$ содержали в равновесии два твердых раствора фиксированного состава: $\text{NdBaCo}_{0.9}\text{Cu}_{1.1}\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{Nd}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_{5.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{14-\delta}$.

Кристаллическая структура оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ni}, \text{Cu}$ с $0.0 \leq x \leq 1.1$) была описана в рамках тетрагональной ячейки $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пр. гр. $P4/mmm$). Установлено, что при введении никеля или меди в позицию кобальта в $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ наблюдается монотонное увеличение параметров и объема элементарных ячеек, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

Методом термогравиметрического анализ для $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0; 0.4; 0.6; 0.8$) получены зависимости относительной кислородной нестехиометрии от температуры в интервале 298–1273 К на воздухе. Абсолютное значение кислородной нестехиометрии сложных оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ni}, \text{Cu}$) определено методом йодометрического титрования. Показано, что замещение кобальта на никель/медь приводит к существенному уменьшению содержания кислорода в образцах. Это связано с тем, что внедряемый в В-подрешетку никель/медь облегчает вакансионное разупорядочение кислородной решетки, так как становится полностью или частично акцептором электронов $\text{Ni}'_{\text{Co}}/\text{Cu}'_{\text{Co}}$. Для компенсации избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида появляется эквивалентное количество положительных зарядов – кислородных вакансий ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) и/или электронных дырок.

Химическая совместимость оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0; 0.1; 0.3; 0.5$) по отношению к материалу электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$) изучена методом контактных отжигов в температурном интервале 1073–1373 К на воздухе. Показано, что твердые растворы $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ в указанных условиях не взаимодействуют с оксидом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$, тогда как при контакте с $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$ уже при 1073 К на воздухе происходит образование цирконата бария BaZrO_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ КАТОДОВ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) И $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LCM) МЕТОДОМ МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОГО ПРЕССОВАНИЯ

Ларина М.Ю.⁽¹⁾, Калинина Е.Г.⁽²⁾, Буянова Е.С.⁽¹⁾

⁽¹⁾Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

⁽²⁾Институт электрофизики РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106

Перспективность твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) обусловлена: высокой эффективностью прямого преобразования химической энергии топлива, компактностью электрохимических генераторов на основе ТОТЭ, экологичностью, бесшумностью в работе, модульностью и масштабируемостью конструкции. Экологичность и высокая эффективность ТОТЭ обусловлена низкотемпературным электрохимическим сгоранием топлива с прямым преобразованием химической энергии в электрическую.

Наиболее часто используемыми материалами для ТОТЭ являются: проводящий по ионам кислорода диоксид циркония ZrO_2 , стабилизированный 9,8 мольн.% Y_2O_3 (YSZ) - электролит и катоды на основе манганитов лантана-стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM, $x=0.2; 0.3$), манганитов лантана-кальция $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LCM, $x=0.5$). В технологии производства ТОТЭ одной из важных задач является получение электродов с заданной и контролируемой пористостью. Катодный материал должен иметь как развитую поверхность и определенный размер пор на границе с электролитом, так и более крупный размер пор вдали от поверхности для обеспечения требуемой газопроницаемости.

В настоящей работе исследованы процессы получения пористых катодов LSM и LCM методом магнитно-импульсного прессования. В качестве исходного материала взяты порошки оксидов, полученные классическим твердофазным синтезом.

Методом термического и рентгенофазового анализа был исследован фазовый состав исходных порошков и спеченных катодов LSM и LCM. Показано, что исходные порошки и синтезированные при температуре 1200°C катоды являются однофазными. В процессе получения катодов контролировали и варьировали параметры